Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Über Darstellung und synthetische Verwendung von Methylmerkaptan sowie über schwefelhaltige aliphatische Azokörper.

Auszug aus einer Schrift
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
bei der
Hohen Philosophischen Fakultät der
Schles. Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt von

Gustav Eckert.

Promotion: 30. Juni 1923.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU
Schles. Buchdruckerei u. Verlag Karl Vater, Breslau 10, Matthiasstr. 12.

Lebenslauf.

Ich, Gustav Eckert, wurde am 18. Juli 1895 als Sohn des Landwirts Gustav Eckert zu Breslau geboren. Ich besuchte von Ostern 1919 ab die städtische Ober-Realschule in Breslau, die ich August 1914 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Seit dem Frühjahrs-Zwischen-Semester 1919 studierte ich an der hiesigen Universität Chemie und allgemeine Naturwissenschaften. Im Sommer-Semester 1920 bestand ich den anorganischen, im Sommer-Semester 1921 den organischen Teil des Verbandsexamens. Seit Juni 1921 war ich mit der Anfertigung vorliegender Arbeit beschäftigt.

Referent: Professor Dr. Fritz Arndt.

Rigorosum bestanden am 16. Mai 1923.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität.

In der vorliegenden Arbeit sollten einige möglichst einfache schwefelhaltige aliphatische Azoverbindungen dargestellt werden, um zu untersuchen, ob bei ihnen infolge der Unbeständigkeit der Azogruppe und der leichten Herausspaltbarkeit der SCH_3-Gruppe ähnliche wechselseitige Zersetzungen der Molekeln erfolgen, wie es bei einigen von E. Milde dargestellten schwefelhaltigen aliphatischen Azoverbindungen der Fall ist.

Der Azo-Dithiol-Dicarbonsäure-Dimethylester erwies sich als für diesen Zweck besonders geeignet. Einige andere Azoverbindungen, mit Hilfe von Thiosemicarbazid dargestellt, waren teils zu zersetzlich, teils infolge ihres Verhaltens nicht geeignet, zur Aufklärung des Problems zu dienen.

I. Azo-Dithiol-Dicarbonsäure-Dimethylester.

$$H_3CS\text{-}OC\text{-}N{=}N\text{-}CO\text{-}SCH_3.$$

Es wurde zunächst ein Verfahren ausgearbeitet, das in besonders einfacher Weise zu völlig reinem Methylmerkaptan führt. Gewöhnlicher Thioharnstoff wird mit Dimethylsulfat am Schwefel methyliert; dabei entsteht fast quantitativ das hervorragend kristallisierbare Methyl-isothioharnstoff-Sulfat $(CH_3\,S\text{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}\text{-}NH_2)_2\,SO_4\,H_2$, Fp. 244°; dies zerfällt beim Erwärmen mit der äquivalenten Menge Natronlauge quantitativ in reines Methylmerkaptan und Dicyandiamid. —

Chorthiolkohlensäure-methylester $Cl\text{-}CO\text{-}SCH_3$, eine farblose Flüssigkeit — Kp. 110° —, wurde aus Merkaptan und Phosgen bei — 18° unter Zusatz einer Spur Aluminiumchlorid als Katalysator dargestellt und mit Hydrazin zu Hydrazo-Dithiol-Dicarbonsäure-Dimethylester kondensiert. Dessen Oxydation zur Azoverbindung wurde mit konzentrierter Salpetersäure erreicht.

Der Azokörper — Fp. 69° — spaltet sich, im Vakuum erhitzt, in Stickstoff, Kohlenoxyd und Methyldisulfid einerseits und Stickstoff und Dithiooxalsäure-Dimethylester $(CO\,SCH_3)_2$ — Fp. 80° — andererseits, während sich ein Teil gleichzeitig polymerisiert. Mit Alkali tritt unter Entfärbung gleichfalls sofort Zersetzung ein: unter minimaler Stickstoff-Entwicklung scheidet sich Methyldisulfid aus, und beim Ansäuern wird unter starker Kohlensäure-Entwicklung reichlich Hydrazo-Ester ausgeschieden. Letzterer kann sich nur dann in so großer

Menge neben immerhin viel Methyldisulfid bilden, wenn als Äquivalent die Oxydation von SCH_3-Gruppen zu Methylsulfosäure angenommen wird. Es bleibt dann immer noch soviel Azoverbindung verfügbar, daß durch deren Hydrolyse in Hydrazin, Kohlendioxyd und Methyldisulfid, die von letzterem gefundene Menge erklärt wird.

II. Andere Azokörper.

Thiosemicarbazid wurde 1. mit Chlorthiolkohlensäuremethylester, 2. mit Phenylisocyanat, 3. mit Kaliumcyanat zur Reaktion gebracht. Die methylierten Reaktionsprodukte ließen sich nicht zu einheitlich zusammengesetzten Azokörpern oxydieren.

Nur der Methyläther des aus Thiosemicarbazid und Phenylcyanamid dargestellten Stoffes, $HN{=}C(SCH_3){-}NH{-}NH{-}C(NH\,C_6H_5){=}NH$, liefert einen wohldefinierten Azokörper — Fp. 110°. Bei seiner thermischen Zersetzung bildet sich neben Methyldisulfid und einer sehr geringen Menge eines gelben basischen Sublimats — Fp. 196/98° — hauptsächlich ein nicht kristallisierbarer Rückstand von unbestimmter Zusammensetzung.

Methylmerkaptan wurde noch mit Thiophosgen zu Chlordithiokohlensäure-methylester $Cl{-}CS{-}SCH_3$ — Kp. $50/52^0_{15\,mm}$ — kondensiert, der für andere Zwecke gebraucht wurde.